

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-239243

(43)Date of publication of application : 24.10.1986

(51)Int.CI.

G03C 1/00
G03C 5/00
G03F 7/00
H01L 21/30

(21)Application number : 60-080154

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.04.1985

(72)Inventor : INOUE TAKASHI
NATE KAZUO
SUGIYAMA HISASHI

(54) DOUBLE LAYER RESISTING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the microfabrication of high resolution by forming a benzyl methacrylate and methacrylic acid copolymer film on a semiconductor substrate and on this film a light and radiation sensitive org. polymer film.

CONSTITUTION: The benzyl methacrylate and methacrylic acid copolymer film 2 is formed on the semiconductor substrate 1 and on this film 2 the light and radiation sensitive org. polymer film 3 is formed to prepare a double layer resist. A preferable material for said film 3 is an organosilicon polymer having repeating units each represented by formula I in which n is an integer of 1W5, R1, R2, R3, R4 are each a monovalent org. group, and R' is a divalent org. group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-239243

⑯ Int. Cl.

G 03 C 1/00

5/00

G 03 F 7/00

H 01 L 21/30

識別記号

厅内整理番号

7267-2H

7267-2H

C-7124-2H

Z-7376-5F

⑯ 公開 昭和61年(1986)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑯ 発明の名称 2層レジスト法

⑯ 特願 昭60-80154

⑯ 出願 昭60(1985)4月17日

⑯ 発明者 井上 隆史 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 発明者 名手 和男 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 発明者 杉山 寿 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

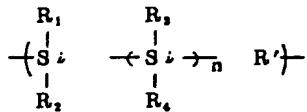
⑯ 代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

明細書

1 発明の名称 2層レジスト法

2 特許請求の範囲

1. パターン形成を行うべき半導体基板面上に、有機高分子材料被膜を形成し、該有機高分子材料被膜上に、光および放射線感応性有機高分子膜を形成する2層レジスト法であって、前記有機高分子材料被膜の材料として、メタクリル酸ベンジルとメタクリル酸との共重合体を用いることを特徴とする2層レジスト法。
2. 光および放射線感応性有機高分子膜の材料として、一般式



(ここで、nは1から5までの整数を表わし、R₁、R₂、R₃、R₄は1価の有機基、R'は2価の有機基を表わす)で表わされる繰り返し単位を有する有機ケイ素高分子材料を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載

の2層レジスト法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、サブミクロンレベルの微細パターン形成において用いられる2層レジスト法に関するものである。

〔発明の背景〕

近年、半導体素子等の集積度の著しい向上に伴い、線幅や間隔が極めて小さいパターンを高精度で形成する方法が望まれている。

集積度の向上に伴って、半導体素子等においては多層配線構造がますます必要となり、パターニングを施すべき半導体基板表面には、フォトリソグラフィ工程において無視できない凹凸が現れるようになってきた。このような凹凸が、フォトレジストを通過した露光光を乱反射し、本来露光すべきでない部分が照射される現象が生じる。また、下地基板からの反射光と入射光に基づく定在波が発生する。

これらの効果は、いずれも解像度の低下をも

たらす要因となるため、単層のレジストを用いる従来法では、実素子上において高解像度の微細加工を行うことが困難となってきた。

以上のような問題点を解決する目的で、種々の多層レジスト法が提案され、最近になって、在来のフォトレジストを用いて下地の凹凸を平坦化し(第1レジスト層)、この上に有機ケイ素ポリマーからなる光および放射線感応性高分子膜(第2レジスト層)を形成することによりなる2層レジストが活発に研究されている(例えば、エイタナカほか、ACSポリマーブレプリント、第25巻、第1号、309頁、セントルイス、1984年4月(A.Tanaka et al., ACS Polymer Preprints, Vol. 25, No.1, P309, St.Louis, April, 1984)。

このような2層レジストを用いたリソグラフィプロセスの概略を第1図に示す。プロセスはまず、同図(a)のように形成した2層レジストの第2レジスト層3を露光・現像によりパターンングして、同図の(b)の状態にする。ついで、

こと。

(iii) 第1レジスト層が、第2レジスト層の塗布溶剤、現像溶剤、リンス溶剤によって侵されないこと。

以上の条件を満足させる目的で、第1レジスト層としては、ハードベークしたAZ 1350J(シップレイ社製品)がよく用いられている(例えば、前出のエイタナカほかの文献参照)。しかし、これは前記(i)、(iii)の条件は満たすものの、O₂ RIEに対する耐性が比較的強いため、(ii)の条件が不満足となり、第2レジスト層パターンの第1レジスト層への転写精度が低下するきらいがある。その理由は、第2レジスト層と第1レジスト層のO₂ RIEに対するエッチャレート比が小さいと、第1レジスト層のエッチャングの最中に、第2レジスト層のパターンエッジが後退し、寸法シフトが発生するためである。従って、O₂ RIEによるパターン転写精度の観点からは、できるだけ速やかにエッチャングされる材料が望ましい。このような観点からは、O₂ RIE

酸素ガスを用いた反応性イオンエッチャング(以下、O₂ RIEと呼称する)により処理すると、第2レジスト層の残っているパターン部は表面がSiO₂化してエッチャングが進行せず、一方、第1レジスト層2が露出した部分(同図の符号21、22、23の部分)では第1レジスト層が酸化的にエッチャング除去され、同図(c)の状態となる。このようにすれば、下地基板の凹凸は平坦化され、フォトレジスト(第2レジスト層)は薄く均一となるため、理想的な露光条件となり、高解像度のパターン転写が期待されるわけである。

以上のような2層レジストを用いて、高解像度を達成するためには、下記の条件が必須である。

- (i) 第1レジスト層が、第2レジストの露光に用いる光を十分に吸収し、下地からの反射および定在波の影響が第2レジスト層に及ばないこと。
- (ii) 第1レジスト層と第2レジスト層とのO₂ RIEによるエッチャレート比が十分に大きい

により比較的速やかにエッチャング除去される材料として、メチルメタクリレート系ビニル共重合体等を用いる方法がある。この場合、前記(i)の条件を満たすために、第2レジスト層を露光する光を強く吸収する色素をブレンドする。しかし、このような材料は、クリトオフ材として使える可能性はあるものの、下地基板のドライエッチャング条件に耐えないと汎用性に乏しい。

以上のことからわかるように、2層レジスト法の第1レジスト層においては、前記3つの条件を満たすとともに、ドライエッチャング耐性をもつことが望まれる。

[発明の目的]

本発明の目的は、前記のような2層レジスト法の3つの条件を満たすとともに、下地のドライエッチャング条件には十分耐えるような第1レジスト用の材料を開発することにより、極めて高い解像度の微細加工を可能とする2層レジスト法を提供することにある。

[発明の概要]

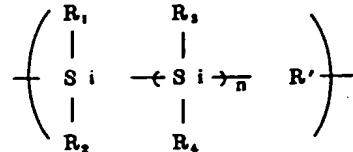
本願発明者らは、上記目的を達成するために用いる前記第1レジスト層の材料として、種々の有機高分子材料を探索・検討の結果、メタクリル酸とメタクリル酸ベンジルとの共重合体が有効であることを見いだした。

第2レジスト層に用いる有機ケイ素ポリマーは、極性が低いので、第1レジスト用の材料としては、比較的極性の高いポリマーを選択することにより、上層と下層との界面における両者の混合を防ぐことができる。そこで、種々の極性基をもつポリマーを検討した結果、極性基としてカルボキシル基を有するメタクリル酸の重合体が有効であることがわかった。ただし、メタクリル酸単独重合体は、極性が高すぎて、溶剤が水や極性非プロトン溶液に限定され、レジストとして使用できない。そこで、ポリマーの極性を最適化し、同時にドライエッティング耐性を付与する目的で、種々の共重合体を検討し、メタクリル酸-メタクリル酸ベンジル共重合体が有効であることを見いだした。

性レジスト並みに増強することができる。

次に、本発明の2層レジストの第2レジスト層(上層)に用いる光および放射線感応性有機高分子材料としては、

一般式



(ここに、nは1から5までの整数を表わし、R₁、R₂、R₃、R₄は1価の有機基、R'は2価の有機基を表わす)

で表わされる繰り返し単位を主成分とする重合体が使用できる。

前記の一般式中のR₁、R₂、R₃、R₄は1価の有機基であり、具体的には、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基などのアリール基が挙げられ、R₁、R₂、R₃、R₄のすべてが同一の有機基であってもよく、あるいは異なる有機基であっても良い。

前記の一般式中、R'は2価の有機基で、具体

メタクリル酸-メタクリル酸ベンジル共重合体(以下、MA-BMA共重合体と略称する)は、一定範囲の共重合比(MA含有10~20モル%)において、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン(MIBK)等の溶剤に可溶となり、これららの溶剤からスピニスエボニングが可能である。このMA-BMA共重合体のスピニスエボニング膜は、第2レジスト層(上層)のスピニスエボニング溶剤によって侵されることなく、また上層の現像、リソス時にもなんら変化しないことから、第1レジスト層として使用できる。

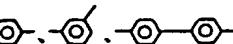
また、MA-BMA共重合体は、O₂ RIEによって比較的速やかにエッティングされ、そのエッチレートは、2層レジスト法の下層レジストとして通常よく用いられるAZ 1350、OFPR 800等の約1.5倍であり、上層から下層へのパターン転写精度の向上に有利である。

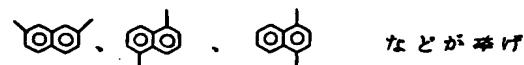
さらに、MA-BMA共重合体は、ポストペーク(200~250°C)によって分子間架橋を起こし、ドライエッチ耐性を在来の耐ドライエッチ

的には：

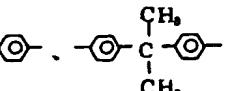
- (A) 芳香環構造のみからなる2価の有機基；
- (B) 芳香環構造と鎖式構造を有する2価の有機基；
- (C) アルキレン基；あるいは
- (D) ヘテロ原子を含む2価の有機基；

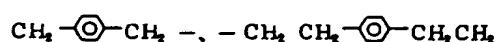
などが挙げられる。

(A) としては、例えば、



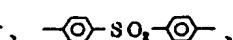
などが挙げられ：

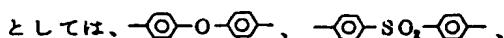
(B) としては、

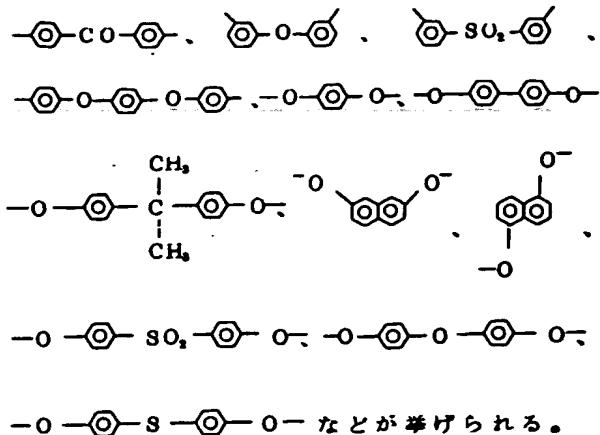


などが挙げられ：

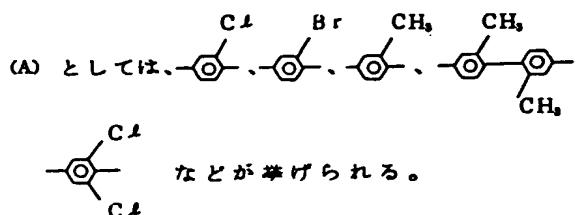
(C) としては、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-などが挙げられ；

(D) としては、





なお、上記した有機基に含まれる芳香環にヘロゲン原子、アルキル基などを一つ以上置換したものを使用してもさしつかえない。例えば、



ち H $\text{N}-\text{Si} \leftarrow \text{Si} \rightarrow_n \text{H}$ $\text{N}-\text{O}_2$ なる構造を

有する化合物と芳香族ジオールとを重結合させる方法。

(ホ) 分子中に $-Si-Si-$ n 結合（ただし、 n は 1 ～ 5 までの整数を表わす）を有し、両末端に Si-C₄ 結合を有するシクロロシラン化合物を金属ナトリウムディスパージンとの接触により縮合させる方法。

上記例示した光および放射線感応性有機高分子材料は、光照射によって効率よく Si-Si結合が切断し、照射部分の分子量が低下するので、適当な現像溶剤で現像すると、ポジ形のフォトレジストとなる。これらの材料を、2層レジスト法の上層レジストとして用いる場合には、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、P-ーシメン等の芳香族溶媒に前記した重合体を溶解させたものが用いられる。すなわち、上記した重合体溶液（上層レジスト溶液）を下層レジスト塗膜上にスピンドル塗布し、所定温度でブリーフー

本発明の実施例において使用する材料の合成法としては、次に示す種々の手法が可能である。

(1) 分子中に $-Si- Si-$ 結合（ただし、n は 1 ～ 5 までの整数を表わす）を有し、両末端に $Si-C$ 結合を有するジクロルシリル化合物と両末端に SiX_2 基（ただし、X は Cl あるいは Br を表わす）を有するグリニヤール試薬とを重結合させる方法。

(口) 分子中に $-Si \leftarrow Si \rightarrow_n$ 結合(ただし、nは1~5までの整数を表わす)を有し、分子末端の一方に $Si-C\perp$ 基を、他方にリチウム原子を有する化合物を組合せせる方法。

(八) 分子中に $-Si-Si-$ _n 結合(ただし、 n は 1 ~ 5までの整数を表わす)を有し、両末端に $Si-C$ 結合を有するジクロルシリラン化合物と両末端に Si 原子を有するシリチウム化合物とを結合重合させる方法。

(二) 分子中に $-Si \leftarrow Si \rightarrow_n$ 結合 (ただし、 n は 1 ~ 5 までの整数を表わす) を有し、両末端にアミニノ基を有する化合物、すなわち

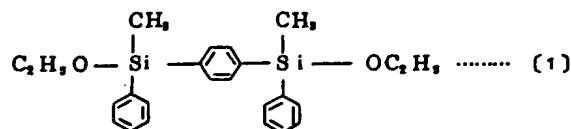
したものを、第1図に示したような2層レジストプロセスに供する。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例および本発明で用いる材料の具体的合成例について説明する。

まず、光および放射線感応性高分子を得るために、合成例について説明する。

合成例1 (パラービス (メチルフェニルエトキシリル) ベンゼン [1] の合成)

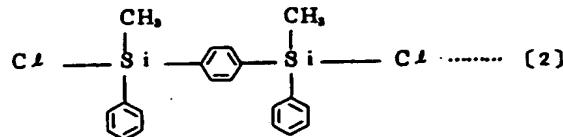


攪拌器、冷却器、滴下ロートを付した500mlの三つロフラスコに、メチルフェニルジエトキシシラン123g、マグネシウム14gとテトラヒドロフラン100mlを加えて攪拌し、窒素気流下で滴下ロートよりロージプロムベンゼン69gのテトラヒドロフラン溶液100mlを約3時間で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら、更に約5時

間還流した。還流後、沪別し、続いて溶媒を留去し、減圧蒸溜により、バラービス(メチルフェニルエトキシシリル)ベンゼン 93g(収率: 78%) (沸点: 213~215°C / 3 mmHg)を得た。

[1] の NMRスペクトル (CCl_4) δ (ppm): 0.76
 (3H, s, Me—Si), 1.36 (3H, t, CH_3 —C), 3.94
 (2H, q, CH_2 —C), 7.4～7.8 (7H, m, ring protons)

合成例 2 (パラービス (クロロメチルフエニルシリル) ベンゼン [2] の合成)



合成例1で得たバラービス(メチルフェニルエトキシシリル)ベンゼン92gとアセチルクロリド250gとを約5時間還流することにより、94%の収率でバラービス(クロロメチルフェニルシリル)ベンゼン82g(沸点：229～232°C/3mHg)を得た。

[2] の NMR スペクトル (CCl_4) δ (ppm) :

数平均分子量：54000

NMRスペクトル: (C, D,) δ (ppm): 0.64 (3H, s, Me-Si), 7.26 and 7.50 (7H, ring protons)

IRスペクトル: 3080, 3060, 2980, 1435, 1385
1240, 1130, 1110, 1000 cm⁻¹

UV スペクトル: λ_{max} 270 nm

合成例 4～8 (メタクリル酸-メタクリル酸
ベンジル共重合体 (MA-B MA 共重合体) の合
成)

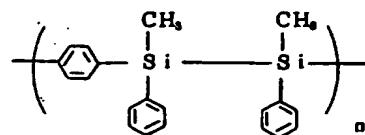
メタクリル酸モノマー(MA)およびメタクリル酸ベンジルモノマー(BMA)を種々のモル比(MA : BMA = 0 ~ 0.3)で混合し、合計0.05molとして重合管に入れた。これにトルエン10mlおよびアゾビスイソブチロニトリル 5×10^{-4} molを加えて均一溶液とした。次に、重合管を氷水で冷やしながら、ガラスキャビラリ管を用いてアルゴンガスを反応液中に導入し、30分間ガス置換を行った後、封管した。この重合管を60°Cのオイルバスに浸し、10時間静置・重合させた後、重合反応生成物をシクロヘキサンまたは

1.00 (5H, s, Me-Si), 7.5 ~ 7.8 (7H, m, ring protons)

合成例3 (ポリ(シジラニレンフェニレン))

：PDSPの合成）

攪拌器、冷却器、滴下ロートを付した 300ml の三つロフラスコに、窒素気流下でナトリウム 5g を含むトルエン約 100ml ディスパージョン溶液に、合成例 2 で得たパラービス(クロロメチルフェニルシリル)ベンゼン 15g のベンゼン溶液 100ml をゆっくりと滴下し、70 ~ 80°C で約 20 時間加熱した。加熱後、得られたポリマーをベンゼン - エタノール(1 : 1 by vol) 溶液で再沈し、約 65% の収率で、



なる組成のポリマーの白色粉末を得た。

得られたポリマーの性状および機器分析結果を以下に示す。

熔点: 155 ~ 165 °C

テトラヒドロフランに溶かし、メタノールまたはヨーハキサンで再沈精製した。ポリマー沈殿を吸引ろ過後、真空乾燥し、白色粉末を得た。得られた共重合体の諸物性を表1に示す。

第 1 表 MA-BMA 共重合体の諸物性

No	合成例	MA含量 ¹⁾ (mol%)	MWn ²⁾	溶媒
1	4	0	14万	MIBK
2	5	10	16万	シクロヘキサン
3	6	14	15万	〃
4	7	18	17万	〃
5	8	21	20万	〃

注 1) NMR により決定した。

2) GPCにより決定した。

次に、具体的な実施例について説明する。

実施例 1 (2層レジスト法)

ます、上記第1表の No. 2 MA-BMA 共重合体の 5~10 重量 % シクロヘキサン溶液に、該共重合体の重量の 20 % に相当する量のベンゾフェノ

ン(UV吸収剤) を可溶化した溶液を用意し、これを半導体基板上にスピン塗布し、100°C、50分間ペークして、厚さ15~20μmの第1レジスト層を形成した。

次に、前配合成例3で得られた有機ケイ素ポリマーの、重亜ラトルエン溶液を用いて、上記第1レジスト層上に0.2μm厚の第2レジスト層を形成し、120°Cで30分間ペークした。

これに、CANON PLA 501 FA(290nmコールドミラー使用)を用い、石英マスクを通して遠紫外光を12秒間照射した(照射強度:53mW/cm² at 254 nm)。照射後、トルエン-イソブロパノール混合液(体積比1:5)で所定時間現像し、ついでイソブロパノールでリシスすることにより、第2レジスト層の照射部分のみを可溶化・除去した。

続いて、平行平板形RIE装置を用いて、O₂ RIE(条件:O₂圧力=3m torr、RF PWR=0.64mW/cm²(7MHz))により、10~15分間エッティングを行い、上記第2レジスト層をバター

レートを測定し、No.1以外のものについてドライエッチ耐性の向上の確認を行った。結果は、第3表に示したように、いずれのポリマーも、元来ドライエッチ耐性に優れているAZ1350にほぼ匹敵するドライエッチ耐性を示した。

以下余白

ンマスクとして、第1レジスト層(下層)のパターニングを行った。

ここで、最少0.5μm lines & spaces、高さ15~22μmの垂直段差形状が得られた。このとき、第2レジスト層(上層)から第1レジスト層(下層)へのパターン変換誤差は0.1μm以下であった。

実施例2~5(2層レジスト法)

実施例1と同様にして、第2表に示した種々の条件により2層レジスト法を試みたところ、いずれにおいても、サブミクロンレベルで、アスペクト比3以上の垂直段差形状をもつ微細パターンを得ることができた。

実施例6(熱処理によるドライエッチ耐性の向上)

上記のMA-BMA共重体(第1表のNo.1~No.5)をそれぞれシリコンウェハ上にスピン塗布したサンプルを用意し、100°Cで30分間ブリペークした後、さらに200°Cで30分間ハードペークしたものにつきCF₄/O₂プラズマによるエッチ

		実施例2			実施例3			実施例4			実施例5		
		MA-BMA共重合体 (No.3+BP)(20Wt%)			MA-BMA共重合体 (No.5+BP)(20Wt%)			MA-BMA共重合体 (No.4+BP)(20Wt%)			MA-BMA共重合体 (No.5+BP)(20Wt%)		
		第1レジスト 層 (膜厚, μm)			第2レジスト 層 (膜厚, μm)			第1レジスト 層 (膜厚, μm)			第2レジスト 層 (膜厚, μm)		
露光条件													
露光量 (at 254nm)		実施例1と同じ			同 左		同 左		同 左		同 左		同 左
O ₂ RIE		600mJ/cm ²			400mJ/cm ²		400mJ/cm ²		400mJ/cm ²		400mJ/cm ²		400mJ/cm ²
O ₂ 圧力:3m torr RF PWR:0.64mW/cm ² (7MHz)		同 左			同 左		同 左		同 左		同 左		同 左
1) BP:ベンゾフェノン(光吸収剤)													

第 3 表

レジスト 項目	MA-SMA 共重合体					AZ1350J
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	
200°C ベーク前 のエッチャレート (Å/min)	225	300	510	500	520	
200°C ベーク後 のエッチャレート (Å/min)	220	230	245	240	240	200

〔発明の効果〕

以上に説明したように、本発明は、微細加工性に優れるだけでなく、レジストパターン形成後の熱処理によってドライエッチャ耐性を増強できるような物性を有する高分子材料を、2層レジスト法の下地平坦化層（第1レジスト層）に用いることによって極めて高解像度の微細パターン形成方法を提供するものであり、半導体素子等の製造プロセスにとって極めて有力な技術

となるものである。

4 図面の簡単な説明

第1図は2層レジスト法を用いたリソグラフ
ィプロセスの概念図である。

- 1 ……半導体基板。
- 2 ……有機高分子材料被膜（第1レジスト層）。
- 3 ……光および放射線感応性高分子膜（第2レジスト層）。

代理人弁理士 小川勝男



第 1 図

